



日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2001年10月 2日
Date of Application:

出願番号 特願2001-306979
Application Number:

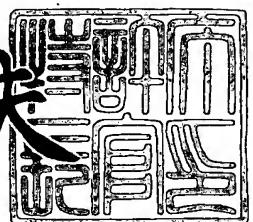
[ST. 10/C] : [JP2001-306979]

出願人 新日本石油株式会社
Applicant(s):

2004年 3月 3日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2004-3016366

【書類名】 特許願

【整理番号】 11-0342

【提出日】 平成13年10月 2日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C10M141/10

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市中区千鳥町 8 番地 日石三菱株式会社
潤滑油部潤滑油研究所内

【氏名】 守田 英太郎

【特許出願人】

【識別番号】 000004444

【氏名又は名称】 日石三菱株式会社

【代理人】

【識別番号】 100103285

【弁理士】

【氏名又は名称】 森田 順之

【選任した代理人】

【識別番号】 100093540

【弁理士】

【氏名又は名称】 岡澤 英世

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 073406

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

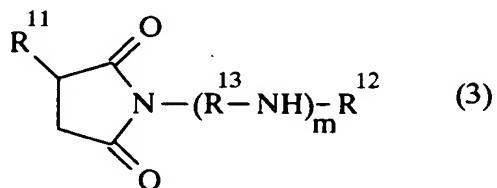
【書類名】 明細書

【発明の名称】 潤滑油組成物

【特許請求の範囲】

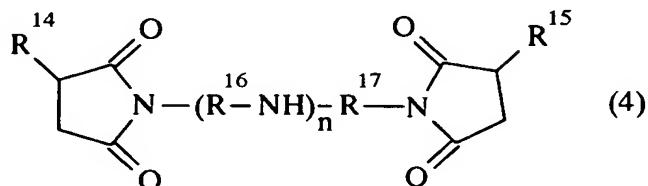
【請求項1】 (A) 潤滑油基油に、 (B) 全塩基価が50～300mgKOH/gのカルシウムサリシレートを組成物全量基準でカルシウム元素量として0.005～0.07質量%、 (C) SP系極圧剤を組成物全量基準でリン元素量として0.005～0.07質量%、 (D) 下記一般式(3)及び(4)で表されるコハク酸イミド化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物を組成物全量基準で0.1～6質量%、 (E) ホウ素含有無灰分散剤を組成物全量基準でホウ素元素量として0.001～0.05質量%を含有してなることを特徴とする潤滑油組成物。

【化1】



(一般式(3)において、R¹¹は、炭素数8～30の直鎖状又は分枝状の炭化水素基を表し、R¹²は、水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表し、R¹³は、炭素数1～4の炭化水素基を表し、mは1～7の整数を表す。)

【化2】



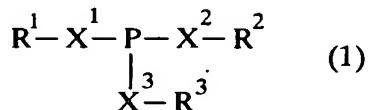
(一般式(4)において、R¹⁴及びR¹⁵はそれぞれ個別に炭素数8～30の直鎖状または分枝状の炭化水素基を表し、R¹⁶及びR¹⁷はそれぞれ個別に炭素数1～4の炭化水素基を表し、nは1～7の整数を表す。)

【請求項2】 (C) SP系極圧剤が、一般式(1)で表されるリン化合物、一般式(2)で表されるリン化合物、及びそれらの塩からなる群より選ばれる

少なくとも一種の化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の潤滑油組成物

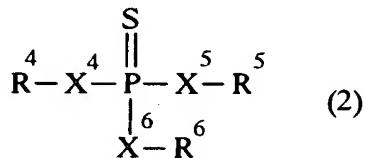
。

【化3】



(一般式 (1) において、 X^1 、 X^2 、 及び X^3 は、 そのうちの少なくとも 1 個は硫黄原子でその他は酸素原子を示し、 R^1 、 R^2 、 及び R^3 は、 それぞれ個別に水素原子又は炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を示す。)

【化4】



(一般式 (2) において、 X^4 、 X^5 及び X^6 は、 それぞれ個別に酸素原子又は硫黄原子を示し、 R^4 、 R^5 及び R^6 は、 それぞれ個別に水素原子又は炭素数 1 ~ 30 の炭化水素基を示す。)

【請求項 3】 (A) 潤滑油基油が、 (A-1) 100°C の動粘度が 2 ~ 6 mm²/s の鉱油及び/又は合成油を基油全量基準で 60 ~ 99.5 質量% と、 (A-2) 100°C の動粘度が 10 ~ 50 mm²/s である重質の鉱油を基油全量基準で 0.5 ~ 40 質量% からなることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の潤滑油組成物。

【請求項 4】 自動変速機又は無段変速機用であることを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれかの項に記載の潤滑油組成物。

【請求項 5】 濡式クラッチ又は濡式ブレーキを有する変速機用であること を特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれかの項に記載の潤滑油組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、潤滑油組成物に関し、詳しくは、優れたシャダー防止性能を有し、長期間シャダー防止性能を維持し、かつ長い疲労寿命を有する潤滑油組成物、特に自動変速機および/又は無段変速機に好適な潤滑油組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

従来から自動変速機には、熱酸化安定性、耐摩耗性、湿式クラッチ等の摩擦特性等が要求されており、このような性能を向上させるために、基油に適宜、酸化防止剤、清浄分散剤、摩耗防止剤、摩擦調整剤、シール膨潤剤、粘度指数向上剤、消泡剤、着色剤等の各種添加剤が配合された潤滑油が使用されている。

【0003】

最近の自動変速機には軽量小型化が望まれており、さらに組み合わされるエンジンの高出力化に伴い、動力伝達能力の向上が追求されている。そのため、これらに使用される潤滑油には、高い潤滑性能を維持した状態でペアリング、歯車等の表面におけるピッティング（損傷などによる潤滑面の欠陥）等を防止して疲労寿命を長くする性能が要求される。

また、近年は多くの自動変速機においてトルクコンバータに内蔵されているロックアップクラッチを低速で滑らせる制御（スリップロックアップ制御）が行われている。これによって、エンジンのトルク変動を吸収して乗り心地を向上させながら、エンジントルクを効率よく変速機構へ伝達することができるようになっている。また、一部の無段変速機には、湿式の発進クラッチを初めは滑らせてから結合することで停止状態からの発進をスムーズに行う、所謂滑り制御が行われている。これらのロックアップクラッチや発進クラッチの滑り制御に対する優れたシャダー防止性能と、このシャダー防止性能を長期間維持する性能が要求されている。

【0004】

これらの要求性能のうち、疲労寿命を長くするためには、優れた極圧性、摩耗防止性を与える硫黄系添加剤を添加することが有効であることが従来から知られている。しかし、硫黄系添加剤は、極圧性に優れる反面、金属表面に対する活性が強いために、腐食摩耗による摩耗が避けられず、単独で使用するには問題があ

る。

また、シャダー防止性能と、そのシャダー防止性能を長期間維持させるためには、ロックアップクラッチの摩擦特性を良好に維持する摩擦調整剤を適量添加する必要がある。しかし、摩擦調整剤には前述のような疲労寿命を長くする効果は小さく、またこのような摩擦調整剤と前記硫黄系添加剤とを併用すると、潤滑油の酸化安定性が悪化することにより摩擦調整剤のシャダー防止性能を維持する効果が早期に低下してしまう。即ち、従来技術においてはピッキング防止性能とシャダー防止、維持性能とを両立することは極めて困難な状況にあった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、以上のような事情に鑑み、変速機のピッキング防止による疲労寿命が長く、あわせて十分なシャダー防止性能と、シャダー防止性能を長期間維持する性能とを併せ持つ潤滑油組成物、特に自動変速機及び/又は無段変速機用に好適な潤滑油組成物を提供することである。

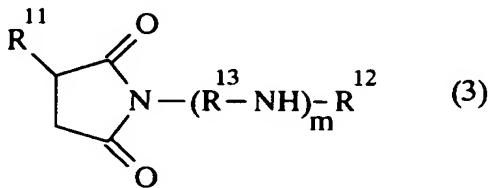
【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、(A) 潤滑油基油に、(B) 全塩基価が $50 \sim 300 \text{ mg KOH/g}$ のカルシウムサリシレートを組成物全量基準でカルシウム元素量として $0.05 \sim 0.07$ 質量%、(C) SP系極圧剤を組成物全量基準でリン元素量として $0.005 \sim 0.07$ 質量%、(D) 下記一般式(3)及び(4)で表されるコハク酸イミド化合物からなる群より選ばれる1種又は2種以上の化合物を組成物全量基準で $0.1 \sim 6$ 質量%、(E) ホウ素含有無灰分散剤を組成物全量基準でホウ素元素量として $0.001 \sim 0.05$ 質量%を含有してなることを特徴とする潤滑油組成物を提供するものである。

【0007】

【化5】

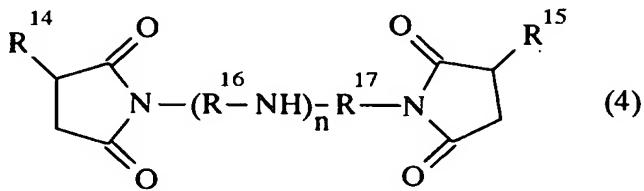


【0008】

(一般式（3）において、R¹¹は、炭素数8～30の直鎖状又は分枝状の炭化水素基を表し、R¹²は、水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表し、R¹³は、炭素数1～4の炭化水素基を表し、mは1～7の整数を表す。)

【0009】

【化6】



【0010】

(一般式（4）において、R¹⁴及びR¹⁵はそれぞれ個別に炭素数8～30の直鎖状または分枝状の炭化水素基を表し、R¹⁶及びR¹⁷はそれぞれ個別に炭素数1～4の炭化水素基を表し、nは1～7の整数を表す。)

【0011】

【発明の実施の形態】

本発明の潤滑油組成物における潤滑油基油（A）としては、通常の潤滑油の基油として用いられる任意の鉱油及び／又は合成油が使用できる。

鉱油としては、具体的には例えば、原油を常圧蒸留及び減圧蒸留して得られた潤滑油留分を、溶剤脱れき、溶剤抽出、水素化分解、溶剤脱ろう、接触脱ろう、水素化精製、硫酸洗浄、白土処理等の精製処理等を一つあるいは2以上適宜組み合わせて精製したパラフィン系、ナフテン系等の油やノルマルパラフィン等を挙げができる。

合成油としては、例えば、ポリ- α -オレフィン（1-オクテンオリゴマー、

1-デセンオリゴマー、エチレン-プロピレンオリゴマー等) 又はその水素化物、イソブテンオリゴマー又はその水素化物、イソパラフィン、アルキルベンゼン、アルキルナフタレン、ジエステル(ジトリデシルグルタレート、ジ2-エチルヘキシリアジペート、ジイソデシルアジペート、ジトリデシルアジペート、ジ2-エチルヘキシリセバケート等)、ポリオールエステル(トリメチロールプロパンカプリレート、トリメチロールプロパンペラルゴネット、ペンタエリスリトル2-エチルヘキサノエート、ペンタエリスリトルペラルゴネット等)、ポリオキシアルキレングリコール、ジアルキルジフェニルエーテル、及びポリフェニルエーテル等を挙げることができる。

【0012】

本発明では、より一層の疲労寿命を向上させるために、(A-1) 100℃の動粘度が $2 \sim 6 \text{ mm}^2/\text{s}$ の鉱油、合成油、あるいはそれらの混合物と、(A-2) 100℃の動粘度が $10 \sim 50 \text{ mm}^2/\text{s}$ 、好ましくは、 $15 \sim 45 \text{ mm}^2/\text{s}$ の重質の鉱油との動粘度の異なる2種の基油を混合して用いることが好ましい。但し、本発明では、これらの基油を混合して得られる基油の100℃の動粘度は、 $1 \sim 10 \text{ mm}^2/\text{s}$ であることが好ましく、更に好ましくは $2 \sim 8 \text{ mm}^2/\text{s}$ である。

上記(A-1)の動粘度の基油と(A-2)の動粘度の基油の混合比は、(A-1) : (A-2) の質量比で $60 \sim 99.5 : 40 \sim 0.5$ であることが好ましく、更に好ましくは、 $65 \sim 95 : 35 \sim 5$ である。(A-2)の動粘度の基油の添加量が、0.5質量%未満では、重質基油の混合による疲労寿命のさらなる向上効果が得られず、またその添加量が40質量%を超える場合には潤滑油の低温流動性が悪化し、変速機の低温始動性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0013】

本発明の(B)成分であるカルシウムサリシレートとしては、例えば、中性カルシウムサリシレート、塩基性カルシウムサリシレート、炭酸塩過塩基性(超塩基性)カルシウムサリシレート、ホウ酸塩過塩基性(超塩基性)カルシウムサリシレート及びこれらの混合物等が挙げられる。

カルシウムサリシレートの製法は特に限定されない。例えば、前記中性(正塩

) カルシウムサリシレートは、炭素数10～30、好ましくは12～20、更に好ましくは14～18のアルキル基を1個又は2個有するアルキルカルチル酸を、硫黄元素の存在下又は不存在下で、カルシウム塩基（カルシウムの酸化物や水酸化物等）と反応させる方法等により製造できる。前記アルキルサリチル酸のアルキル基としては、例えば、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基、ノナデシル基、イコシル基、ヘンイコシル基、ドコシル基、トリコシル基、テトラコシル基、ペンタコシル基、ヘキサコシル基、ヘプタコシル基、オクタコシル基、ノナコシル基、トリアコンチル基等が挙げられる。中でもテトラデシル基、ペンタデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基が好ましい。前記塩基性カルシウムサリシレートは、前記中性（正塩）カルシウムサリシレートと、過剰のカルシウムの塩や塩基とを水の存在下において加熱する方法等により製造できる。前記炭酸塩過塩基性（超塩基性）カルシウムサリシレートは、炭酸ガスの存在下、前記中性（正塩）カルシウムサリシレートをカルシウムの塩基と反応させる方法等により製造できる。前記ホウ酸塩過塩基性（超塩基性）サリシレートは、前記中性（正塩）カルシウムサリシレートをカルシウムの塩基、並びにホウ酸又は無水ホウ酸等のホウ酸化合物と反応させる方法、若しくは前記炭酸塩過塩基性（超塩基性）カルシウムサリシレートと、ホウ酸又は無水ホウ酸等のホウ酸化合物とを反応させる方法等により製造できる。

【0014】

(B) 成分の塩基性はその全塩基価50～300mg KOH/g、好ましくは70～250mg KOH/gの塩基性カルシウムサリシレートが望ましい。なおここで言う全塩基価とは、JIS K2501「石油製品及び潤滑油－中和価試験法」の7.に準拠して測定される過塩素酸法による全塩基価を意味する。全塩基価が50mg KOH/g未満の場合は、湿式クラッチの繰り返し圧縮に対する強度低下を抑制する効果が不十分であり、一方、全塩基価が300mg KOH/gを越える場合には組成物の貯蔵安定性が悪化するため、それぞれ好ましくない。

【0015】

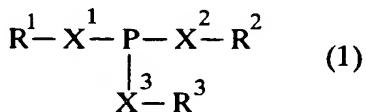
本発明において（B）成分の含有量は、組成物全量基準でその下限値は0.05質量%、好ましくは0.01質量%であり、一方、その上限値は、0.07質量%、好ましくは、0.06質量%である。（B）成分の含有量が0.005質量%未満の場合には、摩擦調整機能が不十分であり、またシャダー防止、維持寿命が短くなる。一方、その含有量が0.07質量%を超える場合には、（B）成分のカルシウムサリシレートが分解した際に生じるカルシウム塩が湿式摩擦クラッチの空孔部分を詰まらせ、摩擦係数を変化させる恐れがある。

【0016】

本発明の潤滑油組成物における（C）成分は、SP系極圧剤であり、具体的には、下記一般式（1）で表されるリン化合物、一般式（2）で表されるリン化合物、及びそれらの塩を挙げることができる。

【0017】

【化7】

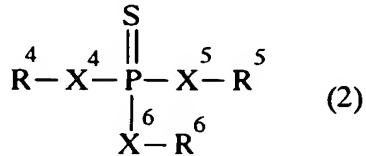


【0018】

一般式（1）において、X¹、X²、及びX³は、少なくとも1個は硫黄原子でその他は酸素原子を示す。R¹、R²、及びR³は、それぞれ個別に水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を示す。

【0019】

【化8】



【0020】

一般式（2）において、X⁴、X⁵及びX⁶は、それぞれ個別に酸素原子又は硫黄原子を示す。R⁴、R⁵及びR⁶は、それぞれ個別に水素原子又は炭素数1～3

0の炭化水素基を示す。

【0021】

上記R¹～R⁶で表される炭素数1～30の炭化水素基としては、具体的には、アルキル基、シクロアルキル基、アルケニル基、アルキル置換シクロアルキル基、アリール基、アルキル置換アリール基、及びアリールアルキル基を挙げることができる。

上記アルキル基としては、例えばメチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘptaデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を挙げることができる。

上記シクロアルキル基としては、例えば、シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基を挙げることができる。また上記アルキルシクロアルキル基としては、例えば、メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）を挙げることができる。

【0022】

上記アルケニル基としては、例えば、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペントデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘptaデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）を挙げることができる。

【0023】

上記アリール基としては、例えば、フェニル基、ナフチル基等のアリール基を

挙げることができる。また上記アルキルアリール基としては、例えば、トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7～18のアルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）を挙げることができる。

上記アリールアルキル基としては、例えばベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12のアリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）を挙げることができる。

【0024】

上記R¹～R⁶で表される炭素数1～30の炭化水素基は、炭素数1～30のアルキル基又は炭素数6～24のアリール基であることが好ましく、更に好ましくは炭素数4～20のアルキル基であり、更に好ましくは炭素数6～18のアルキル基である。

【0025】

一般式（1）で表されるS P系極圧剤としては、例えば、以下のリン化合物を挙げることができる。

チオ亜リン酸；

モノプロピルチオホスファイト、モノブチルチオホスファイト、モノペンチルチオホスファイト、モノヘキシルチオホスファイト、モノペプチルチオホスファイト、モノオクチルチオホスファイト、モノラウリルチオホスファイト等のチオ亜リン酸モノアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノフェニルチオホスファイト、モノクレジルチオホスファイト等のチオ亜リン酸モノ（（アルキル）アリール）エステル；

ジプロピルチオホスファイト、ジブチルチオホスファイト、ジペンチルチオホスファイト、ジヘキシルチオホスファイト、ジペプチルチオホスファイト、ジオクチルチオホスファイト、ジラウリルチオホスファイト等のチオ亜リン酸ジアル

キルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；
 ジフェニルチオホスファイト、ジクレジルチオホスファイト等のチオ亜リン酸ジ
 （（アルキル）アリール）エステル；
 トリプロピルチオホスファイト、トリブチルチオホスファイト、トリペンチル
 チオホスファイト、トリヘキシルチオホスファイト、トリペプチルチオホスファ
 イト、トリオクチルチオホスファイト、トリラウリルチオホスファイト等のチオ
 亜リン酸トリアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ト
 リフェニルチオホスファイト、トリクレジルチオホスファイト等のチオ亜リン酸
 トリ（（アルキル）アリール）エステル；

【0026】

ジチオ亜リン酸；
 モノプロピルジチオホスファイト、モノブチルジチオホスファイト、モノペン
 チルジチオホスファイト、モノヘキシルジチオホスファイト、モノペプチルジチ
 オホスファイト、モノオクチルジチオホスファイト、モノラウリルジチオホスフ
 ァイト等のジチオ亜リン酸モノアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝
 状でもよい）；モノフェニルジチオホスファイト、モノクレジルジチオホスファ
 イト等のジチオ亜リン酸モノ（（アルキル）アリール）エステル；
 ジプロピルジチオホスファイト、ジブチルジチオホスファイト、ジペンチルジ
 チオホスファイト、ジヘキシルジチオホスファイト、ジペプチルジチオホスファ
 イト、ジオクチルジチオホスファイト、ジラウリルジチオホスファイト等のジチ
 オ亜リン酸ジアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ジ
 フェニルジチオホスファイト、ジクレジルジチオホスファイト等のジチオ亜リン
 酸ジ（（アルキル）アリール）エステル；

トリプロピルジチオホスファイト、トリブチルジチオホスファイト、トリペン
 チルジチオホスファイト、トリヘキシルジチオホスファイト、トリペプチルジチ
 オホスファイト、トリオクチルジチオホスファイト、トリラウリルジチオホスフ
 ァイト等のジチオ亜リン酸トリアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝
 状でもよい）；トリフェニルジチオホスファイト、トリクレジルジチオホスファ
 イト等のジチオ亜リン酸トリ（（アルキル）アリール）エステル；

トリチオ亜リン酸；

モノプロピルトリチオホスファイト、モノブチルトリチオホスファイト、モノペンチルトリチオホスファイト、モノヘキシルトリチオホスファイト、モノペプチルトリチオホスファイト、モノオクチルトリチオホスファイト、モノラウリルトリチオホスファイト等のトリチオ亜リン酸モノアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノフェニルトリチオホスファイト、モノクレジルトリチオホスファイト等のトリチオ亜リン酸モノ（（アルキル）アリール）エステル；

【0027】

ジプロピルトリチオホスファイト、ジブチルトリチオホスファイト、ジペンチルトリチオホスファイト、ジヘキシルトリチオホスファイト、ジペプチルトリチオホスファイト、ジオクチルトリチオホスファイト、ジラウリルトリチオホスファイト等のトリチオ亜リン酸ジアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ジフェニルトリチオホスファイト、ジクレジルトリチオホスファイト等のトリチオ亜リン酸ジ（（アルキル）アリール）エステル；

トリプロピルトリチオホスファイト、トリブチルトリチオホスファイト、トリペンチルトリチオホスファイト、トリヘキシルトリチオホスファイト、トリペプチルトリチオホスファイト、トリオクチルトリチオホスファイト、トリラウリルトリチオホスファイト等のトリチオ亜リン酸トリアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；トリフェニルトリチオホスファイト、トリクレジルトリチオホスファイト等のトリチオ亜リン酸トリ（（アルキル）アリール）エステル；

及びこれらの混合物。

【0028】

本発明においては、上記一般式（1）のX¹～X³の内の2個以上が硫黄原子であることが好ましく、3個全てが硫黄原子であることがさらに好ましい。

【0029】

一般式（2）で表されるS P系極圧剤としては、例えば、以下のリン化合物を挙げることができる。

チオリン酸；

モノプロピルチオホスフェート、モノブチルチオホスフェート、モノペンチルチオホスフェート、モノヘキシルチオホスフェート、モノペプチルチオホスフェート、モノオクチルチオホスフェート、モノラウリルチオホスフェート等のチオリン酸モノアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノフェニルチオホスフェート、モノクレジルチオホスフェート等のチオリン酸モノ（（アルキル）アリール）エステル；

ジプロピルチオホスフェート、ジブチルチオホスフェート、ジペンチルチオホスフェート、ジヘキシルチオホスフェート、ジペプチルチオホスフェート、ジオクチルチオホスフェート、ジラウリルチオホスフェート等のチオリン酸ジアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ジフェニルチオホスフェート、ジクレジルチオホスフェート等のチオリン酸ジ（（アルキル）アリール）エステル；

トリプロピルチオホスフェート、トリブチルチオホスフェート、トリペンチルチオホスフェート、トリヘキシルチオホスフェート、トリペプチルチオホスフェート、トリオクチルチオホスフェート、トリラウリルチオホスフェート等のチオリン酸トリアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；トリフェニルチオホスフェート、トリクレジルチオホスフェート等のチオリン酸トリ（（アルキル）アリール）エステル；

【0030】

ジチオリン酸；

モノプロピルジチオホスフェート、モノブチルジチオホスフェート、モノペンチルジチオホスフェート、モノヘキシルジチオホスフェート、モノペプチルジチオホスフェート、モノオクチルジチオホスフェート、モノラウリルジチオホスフェート等のジチオリン酸モノアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノフェニルジチオホスフェート、モノクレジルジチオホスフェート等のジチオリン酸モノ（（アルキル）アリール）エステル；

ジプロピルジチオホスフェート、ジブチルジチオホスフェート、ジペンチルジチオホスフェート、ジヘキシルジチオホスフェート、ジペプチルジチオホスフェ

ート、ジオクチルジチオホスフェート、ジラウリルジチオホスフェート等のジチオリン酸ジアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ジフェニルジチオホスフェート、ジクレジルジチオホスフェート等のジチオリン酸ジ（（アルキル）アリール）エステル；

トリプロピルジチオホスフェート、トリブチルジチオホスフェート、トリペンチルジチオホスフェート、トリヘキシルジチオホスフェート、トリペプチルジチオホスフェート、トリオクチルジチオホスフェート、トリラウリルジチオホスフェート等のジチオリン酸トリアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；トリフェニルジチオホスフェート、トリクレジルジチオホスフェート等のジチオリン酸トリ（（アルキル）アリール）エステル；

【0031】

トリチオリン酸；

モノプロピルトリチオホスフェート、モノブチルトリチオホスフェート、モノペンチルトリチオホスフェート、モノヘキシルトリチオホスフェート、モノペプチルトリチオホスフェート、モノオクチルトリチオホスフェート、モノラウリルトリチオホスフェート等のトリチオリン酸モノアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノフェニルトリチオホスフェート、モノクレジルトリチオホスフェート等のジチオリン酸モノ（（アルキル）アリール）エステル；

ジプロピルトリチオホスフェート、ジブチルトリチオホスフェート、ジペンチルトリチオホスフェート、ジヘキシルトリチオホスフェート、ジペプチルトリチオホスフェート、ジオクチルトリチオホスフェート、ジラウリルトリチオホスフェート等のジチオリン酸ジアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ジフェニルトリチオホスフェート、ジクレジルトリチオホスフェート等のトリチオリン酸ジ（（アルキル）アリール）エステル；

トリプロピルトリチオホスフェート、トリブチルトリチオホスフェート、トリペンチルトリチオホスフェート、トリヘキシルトリチオホスフェート、トリペプチルトリチオホスフェート、トリオクチルトリチオホスフェート、トリラウリルトリチオホスフェート等のトリチオリン酸トリアルキルエステル（アルキル基は

直鎖状でも分枝状でもよい) ; トリフェニルトリチオホスフェート、トリクレジルトリチオホスフェート等のトリチオリン酸トリ ((アルキル) アリール) エステル;

【0032】

テトラチオリン酸;

モノプロピルテトラチオホスフェート、モノブチルテトラチオホスフェート、モノペンチルテトラチオホスフェート、モノヘキシルテトラチオホスフェート、モノペプチルテトラチオホスフェート、モノオクチルテトラチオホスフェート、モノラウリルテトラチオホスフェート等のテトラチオリン酸モノアルキルエステル (アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい) ; モノフェニルテトラチオホスフェート、モノクレジルテトラチオホスフェート等のジチオリン酸モノ ((アルキル) アリール) エステル;

ジプロピルテトラチオホスフェート、ジブチルテトラチオホスフェート、ジベンチルテトラチオホスフェート、ジヘキシルテトラチオホスフェート、ジペプチルテトラチオホスフェート、ジオクチルテトラチオホスフェート、ジラウリルテトラチオホスフェート等のジチオリン酸ジアルキルエステル (アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい) ; ジフェニルテトラチオホスフェート、ジクレジルテトラチオホスフェート等のテトラチオリン酸ジ ((アルキル) アリール) エステル;

トリプロピルテトラチオホスフェート、トリブチルテトラチオホスフェート、トリペンチルテトラチオホスフェート、トリヘキシルテトラチオホスフェート、トリペプチルテトラチオホスフェート、トリオクチルテトラチオホスフェート、トリラウリルテトラチオホスフェート等のテトラチオリン酸トリアルキルエステル (アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい) ; トリフェニルテトラチオホスフェート、トリクレジルテトラチオホスフェート等のテトラチオリン酸トリ ((アルキル) アリール) エステル;

及びこれらの混合物。

【0033】

本発明においては、上記一般式 (2) のX⁴～X⁶のうちの1乃至3個が硫黄原

子であることが好ましく、1又は2個が硫黄原子であることがさらに好ましい。

【0034】

また、一般式(1)又は(2)で表されるリン化合物の塩としては、リン化合物にアンモニアや、炭素数1～8の炭化水素基又はヒドロキシル基含有炭化水素基のみを分子中に有するアミン化合物等の窒素化合物を作用させて、残存する酸性水素の一部又は全部を中和した塩を挙げることができる。

上記窒素化合物としては、具体的には、アンモニア；モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンチルアミン、モノヘキシルアミン、モノヘプチルアミン、モノオクチルアミン、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、ジプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルブチルアミン、プロピルブチルアミン、ジブチルアミン、ジペンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン等のアルキルアミン（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノメタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン、モノペントノールアミン、モノヘキサノールアミン、モノヘプタノールアミン、モノオクタノールアミン、モノノナノールアミン、ジメタノールアミン、メタノールエタノールアミン、ジエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、エタノールプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、メタノールブタノールアミン、エタノールブタノールアミン、プロパノールブタノールアミン、ジブタノールアミン、ジペンタノールアミン、ジヘキサノールアミン、ジヘプタノールアミン、ジオクタノールアミン等のアルカノールアミン（アルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよい）；及びこれらの混合物等が例示できる。

【0035】

これらの(C)成分は、1種類あるいは2種類以上を任意に配合することができる。

また、(C)成分は変速機用潤滑油組成物として使用した場合、耐摩耗性だけでなく、さらに湿式クラッチにおける最適化された摩擦特性も同時に付与することが可能となる。

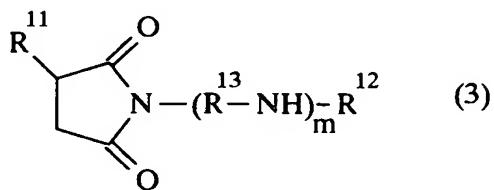
本発明の潤滑油組成物において（C）成分の含有量は、組成物全量基準でリン元素濃度として0.005質量%以上であり、好ましくは0.008質量%であり、一方、その含有量は、0.07質量%以下であり、好ましくは0.06質量%以下である。（C）成分の含有量が、リン元素として0.005質量%未満の場合は、耐摩耗性に対して効果がなく、0.07質量%を超える場合は、ピッキングが発生しやすくなるため、それぞれ好ましくない。

【0036】

本発明の潤滑油組成物における（D）成分は、下記一般式（3）又は（4）で表されるコハク酸イミド化合物である。

【0037】

【化9】

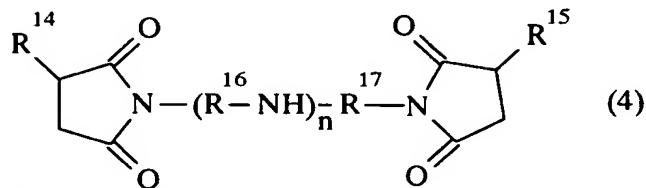


【0038】

一般式（3）において、R¹¹は炭素数8～30の直鎖状または分枝状の炭化水素基を表す。R¹²は水素原子又は炭素数1～30の炭化水素基を表す。R¹³は、炭素数1～4の炭化水素基を表す。mは1～7の整数である。

【0039】

【化10】



【0040】

一般式（4）において、R¹⁴及びR¹⁵はそれぞれ個別に、炭素数8～30の直鎖状または分枝状の炭化水素基を表す。R¹⁶及びR¹⁷はそれぞれ個別に、炭素数1～4の炭化水素基を表す。nは1～7の整数である。

【0041】

上記一般式（3）のR¹¹、及び一般式（4）のR¹⁴及びR¹⁵において、これらはそれぞれ個別に炭素数8～30、好ましくは炭素数12～25の直鎖状又は分枝状炭化水素基を表す。このような炭化水素基としては、例えば、アルキル基及びアルケニル基を挙げることができるが、アルキル基であることが好ましい。アルキル基としては、例えば、オクチル基、オクテニル基、ノニル基、ノネニル基、デシル基、デセニル基、ドデシル基、ドセセニル基、オクタデシル基、オクタデセニル基の他、炭素数30までの直鎖状又は分枝状アルキル基を挙げができる。炭化水素基の炭素数が8に満たない場合及び30を越える場合には、充分なシャダー振動防止性効果が得られにくい。本発明では、炭素数8～30の分枝状のアルキル基がより好ましく、炭素数10～25の分枝状アルキル基であることが特に好ましい。炭素数8～30の分枝状アルキル基を使用した場合、直鎖状アルキル基を使用した場合に比べ、より高いトルク容量を示す潤滑油組成物を得ることができる。

【0042】

一般式（3）のR¹³、及び一般式（4）のR¹⁶、R¹⁷は、各々別個に炭素数1～4の炭化水素基を表す。1～4の炭化水素基としては、具体的には、1～4のアルキレン基を挙げることができ、好ましくは炭素数2又は3のアルキレン基（エチレン基、プロピレン基）である。

【0043】

一般式（3）のR¹²は、水素原子又は炭素数1～30の直鎖状又は分枝状炭化水素基を表す。上記R¹²で表される炭素数1～30の直鎖状又は分枝状炭化水素基としては、例えば、炭素数1～30の直鎖状又は分枝状のアルキル基又はアルケニル基を挙げができる。好ましくは、炭素数1～30、より好ましくは炭素数8～30、より好ましくは炭素数10～25の分枝状のアルキル基又はアルケニル基である。分枝状のアルキル基であることが特に好ましい。

【0044】

一般式（3）又は（4）において、n、mはそれぞれ1～7の整数を表し、より高いトルク容量を示す潤滑油組成物を得るために、n、mは、好ましくはそ

れぞれ1、2又は3であり、特に好ましくはそれぞれ1である。

【0045】

一般式(3)又は(4)で表されるコハク酸イミド化合物は、公知の方法で製造することができる。例えば、アルキル又はアルケニル無水コハク酸とポリアミンとを反応させて得ることができる。具体的には、R¹²が水素原子である一般式(3)で表されるモノコハク酸イミドにおいては、例えば、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、及びテトラエチレンペンタミンのようなポリアミン1モル以上に対して、炭素素8～30の直鎖状又は分枝状アルキル基もしくはアルケニル基を持つコハク酸無水物1モルを窒素雰囲気下で、130～180℃、好ましくは140～175℃の温度で徐々に滴下し、1～10時間、好ましくは2～6時間反応させ、未反応のポリアミンを蒸留除去することにより得ることができる。またR¹²が炭素数1～30の炭化水素基である一般式(3)で表されるモノコハク酸イミドにおいては、例えば、N-オクタデシル-1,3-プロパンジアミンと上記コハク酸無水物とを前記と同様の方法で反応させることにより得ることができる。さらに一般式(4)で表されるビスコハク酸イミドにおいても、上記のコハク酸無水物1モルに対し、上記のようなポリアミン0.5モルを上記と同様な条件で滴下し、同様に反応させ、生成する水分を除去することにより得ることができる。

【0046】

本発明では、(D)成分として、一般式(3)で表されるモノタイプのコハク酸イミドに比べて、トルク伝達容量のより高い潤滑油組成物を得られることから、一般式(4)で表されるビスタイプのコハク酸イミドを使用することが特に好ましい。

【0047】

本発明の潤滑油組成物において、(D)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.1質量%以上であり、好ましくは、0.2質量%以上である。一方、(D)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準で6質量%以下であり、好ましくは4質量%以下である。(D)成分の含有量が0.1質量%未満の場合は、シャダーフィルム防止性能維持性及び良好な変速特性を維持する効果に劣り、一方(D)成分の

含有量が6質量%を超える場合は、添加量に見合う効果が得られない。

【0048】

本発明の潤滑油組成物における（E）成分は、ホウ素含有無灰分散剤である。

本発明の（E）成分は、ホウ素を含有していることが重要である。（E）成分としてホウ素を含有しない無灰分散剤を用いた場合は、（B）成分、（C）成分および（D）成分と併用したとしても、ピッキングやフレーキングなどの疲労を防止し、シャダーを防止する性能が十分發揮できなくなるばかりか、潤滑油組成物としての耐摩耗性や酸化安定性に劣るため本発明の目的を達成できない。

【0049】

（E）成分としては、具体的には、例えば炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有する窒素化合物又はその誘導体等のホウ素化合物による変性物が挙げられ、これらの中から任意に選ばれる1種類あるいは2種類以上を配合することができる。

このアルキル基又はアルケニル基としては、直鎖状でも分枝状でも良いが、好みなものとしては、具体的には、プロピレン、1-ブテン、イソブチレン等のオレフィンのオリゴマーや、エチレンとプロピレンのコオリゴマーから誘導される分枝状アルキル基や分枝状アルケニル基等が挙げられる。

このアルキル基又はアルケニル基の炭素数は任意であるが、好ましくは40～400、より好ましくは60～350である。アルキル基又はアルケニル基の炭素数が40未満の場合は化合物の潤滑油基油に対する溶解性が低下する恐れがあり、一方、アルキル基又はアルケニル基の炭素数が400を越える場合は、潤滑油組成物の低温流動性が悪化する恐れがあるため、それぞれ好ましくない。

【0050】

前記窒素化合物又はその誘導体の具体例としては、例えば、下記の中から選ばれる1種又は2種以上の化合物等が挙げられる。

(E-1) 炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体

(E-2) 炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するベンジルアミン、あるいはその誘導体

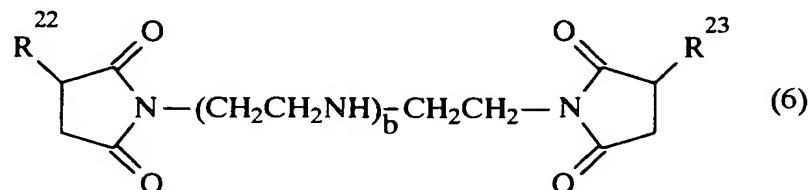
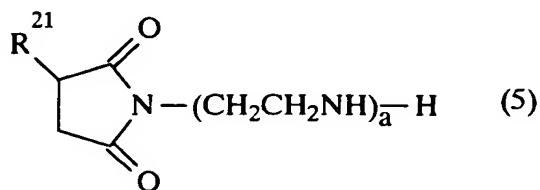
(E-3) 炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するポリアミン、あるいはその誘導体

【0051】

(E-1) コハク酸イミドとしては、より具体的には、下記の一般式(5)及び(6)で示される化合物等が挙げられる。

【0052】

【化11】



【0053】

一般式(5)において、R²¹は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、aは1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

一般式(6)において、R²²及びR²³は、それぞれ個別に炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、bは0～4、好ましくは1～3の整数を示す。

【0054】

上記一般式(5)で表されるモノタイプのコハク酸イミド、あるいは一般式(6)で表されるビスタイプのコハク酸イミドは、それぞれ単独であるいは混合して用いることができる。

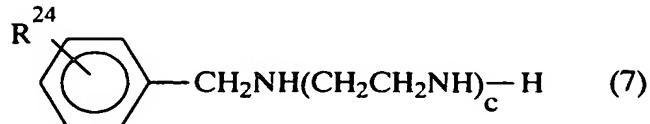
【0055】

(E-2) ベンジルアミンとしては、より具体的には、一般式(7)で表され

る化合物等が挙げられる。

【0056】

【化12】



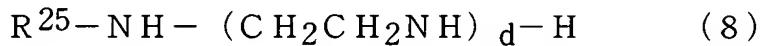
【0057】

一般式（7）において、R²⁴は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、cは1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

一般式（7）で表されるベンジルアミンは、その製造方法については、何ら限定されるものではないが、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、エチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンをフェノールと反応させてアルキルフェノールとした後、これにホルムアルデヒドとジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンをマンニッヒ反応により反応させることにより得ることができる。

【0058】

(E-3) ポリアミンとしては、より具体的には、一般式（8）で表される化合物等が挙げられる。



一般式（8）において、R²⁵は炭素数40～400、好ましくは60～350のアルキル基又はアルケニル基を示し、dは1～5、好ましくは2～4の整数を示す。

一般式（8）で表されるポリアミンは、その製造法は何ら限定されるものではないが、例えば、プロピレンオリゴマー、ポリブテン、エチレン- α -オレフィン共重合体等のポリオレフィンを塩素化した後、これにアンモニヤやエチレンジアミン、ジエチレントリアミン、トリエチレンテトラミン、テトラエチレンペンタミン、ペンタエチレンヘキサミン等のポリアミンを反応させることにより得る

ことができる。

【0059】

上記（E-1）～（E-3）で表される窒素化合物の誘導体としては、具体的には例えば、上記のような窒素化合物に炭素数2～30のモノカルボン酸（脂肪酸等）やシユウ酸、フタル酸、トリメリット酸、ピロメリット酸等の炭素数2～30のポリカルボン酸を作用させて、残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化した、いわゆるカルボン酸変性化合物や、上記のような窒素化合物に硫黄化合物を作用させた硫黄変性化合物及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0060】

本発明の（E）成分は、上述の窒素化合物又はそれらの誘導体をホウ素化合物で変性したものである。

窒素化合物又はそれらの誘導体のホウ素化合物による変性方法は何ら限定されるものでなく、任意の方法が可能であるが、例えば、上述の窒素化合物又はそれらの誘導体に、ホウ酸、ホウ酸塩又はホウ酸エステル等のホウ素化合物を作用させて、窒素化合物又はそれらの誘導体中に残存するアミノ基及び／又はイミノ基の一部又は全部を中和したり、アミド化する方法が挙げられる。

上記ホウ素化合物としては、具体的には、オルトホウ酸、メタホウ酸及びテトラホウ酸などが挙げられる。またホウ酸塩としては、具体的には、ホウ酸のアルカリ金属塩、アルカリ土類金属塩又はアンモニウム塩などが挙げられ、より具体的には、メタホウ酸リチウム、四ホウ酸リチウム、五ホウ酸リチウム、過ホウ酸リチウムなどのホウ酸リチウム；メタホウ酸ナトリウム、二ホウ酸ナトリウム、四ホウ酸ナトリウム、五ホウ酸ナトリウム、六ホウ酸ナトリウム、八ホウ酸ナトリウムなどのホウ酸ナトリウムなどのホウ酸ナトリウム；メタホウ酸カリウム、四ホウ酸カリウム、五ホウ酸カリウム、六ホウ酸カリウム、八ホウ酸カリウムなどのホウ酸カリウム；メタホウ酸カルシウム、二ホウ酸カルシウム、四ホウ酸三カルシウム、四ホウ酸五カルシウム、六ホウ酸カルシウムなどのホウ酸カルシウム；メタホウ酸マグネシウム、二ホウ酸マグネシウム、四ホウ酸三マグネシウム、四ホウ酸五マグネシウム、六ホウ酸マグネシウムなどのホウ酸マグネシウム；及びメタホウ酸アンモニ

ウム、四ホウ酸アンモニウム、五ホウ酸アンモニウム、八ホウ酸アンモニウムなどのホウ酸アンモニウム等が挙げられる。また、ホウ酸エステルとしては、ホウ酸と好ましくは炭素数1～6のアルキルアルコールとのエステルが挙げられ、より具体的には、ホウ酸モノメチル、ホウ酸ジメチル、ホウ酸トリメチル、ホウ酸モノエチル、ホウ酸ジエチル、ホウ酸トリエチル、ホウ酸モノプロピル、ホウ酸ジプロピル、ホウ酸トリプロピル、ホウ酸モノブチル、ホウ酸ジブチル、ホウ酸トリブチル等が挙げられる。

(E) 成分中のホウ素含有量は、任意であるが、長い疲労寿命と良好な耐磨耗性を得るために、その含有量は0.2質量%以上であることが好ましく、より好ましくは、0.4質量%以上であり、一方、その含有量は4質量%以下であることが好ましく、より好ましくは、2.5質量%である。

【0061】

本発明の(E)成分としては、特に疲労寿命の向上と耐摩耗性を向上する効果に優れる点から、上述した(E-1)炭素数40～400のアルキル基又はアルケニル基を分子中に少なくとも1個有するコハク酸イミド、あるいはその誘導体を含窒素化合物とし、これをホウ素化合物により変性したもの、又はこれらの混合物が好ましく用いられる。

【0062】

本発明の潤滑油組成物において、(E)成分の含有量は、潤滑油組成物全量基準でホウ素元素量として0.001質量%以上あり、好ましくは0.002質量%以上ある。一方、その含有量は、潤滑油組成物全量基準でホウ素元素量として0.05質量%以下あり、好ましくは0.03質量%以下である。(E)成分の含有量が0.001質量%未満の場合は、(E)成分配合によるピッティングやフレーキングを防止する効果に乏しく、一方、(E)成分の含有量が0.05質量%を超える場合は、潤滑油組成物の酸化安定性が悪化するため、それぞれ好ましくない。

【0063】

本発明の潤滑油組成物には、潤滑油としての性能をさらに高める目的で、公知の潤滑油添加剤を加えることができる。添加できる添加剤としては、例えば、(

F) リン系極圧剤、(G) ホウ素を含有しない無灰分散剤、(H) (B) 成分以外の金属系清浄剤、(I) 摩擦調整剤、(J) 酸化防止剤、(K) 粘度指数向上剤、(L) 消泡剤、(M) 錫止め剤、(N) 腐食防止剤、(O) 流動点降下剤、及び(P) ゴム膨潤剤を挙げることができる。これらは単独あるいは数種類組合わせて用いることができる。

【0064】

本発明の潤滑油組成物には(F) リン系極圧剤を添加することが、ギヤの耐摩耗性、湿式クラッチの摩擦特性を良好に保つ点から望ましい

リン系極圧剤としては、例えば、アルキルジチオリン酸亜鉛、リン酸、亜リン酸、リン酸モノエステル類、リン酸ジエステル類、リン酸トリエステル類、亜リン酸モノエステル類、亜リン酸ジエステル類、亜リン酸トリエステル類、(亜)リン酸エステル類の塩、及びこれらの混合物等が挙げられる。

【0065】

上記リン系極圧剤のうち、リン酸、亜リン酸を除いたものは、通常炭素数2～30、好ましくは3～20の炭化水素基を含有する化合物である。

この炭素数2～30の炭化水素基としては、具体的には、エチル基、プロピル基、ブチル基、ペンチル基、ヘキシル基、ヘプチル基、オクチル基、ノニル基、デシル基、ウンデシル基、ドデシル基、トリデシル基、テトラデシル基、ペントデシル基、ヘキサデシル基、ヘプタデシル基、オクタデシル基等のアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基、ヘプテニル基、オクテニル基、ノネニル基、デセニル基、ウンデセニル基、ドデセニル基、トリデセニル基、テトラデセニル基、ペントデセニル基、ヘキサデセニル基、ヘプタデセニル基、オクタデセニル基等のアルケニル基（これらアルケニル基は直鎖状でも分枝状でもよく、また二重結合の位置も任意である）；シクロペンチル基、シクロヘキシル基、シクロヘプチル基等の炭素数5～7のシクロアルキル基；メチルシクロペンチル基、ジメチルシクロペンチル基、メチルエチルシクロペンチル基、ジエチルシクロペンチル基、メチルシクロヘキシル基、ジメチルシクロヘキシル基、メチルエチルシクロヘキシル基、ジエチルシクロヘキシル基、メチルシクロヘプチル基、ジメチルシクロヘプチル基、

メチルエチルシクロヘプチル基、ジエチルシクロヘプチル基等の炭素数6～11のアルキルシクロアルキル基（アルキル基のシクロアルキル基への置換位置も任意である）；フェニル基、ナフチル基等のアリール基：トリル基、キシリル基、エチルフェニル基、プロピルフェニル基、ブチルフェニル基、ペンチルフェニル基、ヘキシルフェニル基、ヘプチルフェニル基、オクチルフェニル基、ノニルフェニル基、デシルフェニル基、ウンデシルフェニル基、ドデシルフェニル基等の炭素数7～18の各アルキルアリール基（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよく、またアリール基への置換位置も任意である）；ベンジル基、フェニルエチル基、フェニルプロピル基、フェニルブチル基、フェニルペンチル基、フェニルヘキシル基等の炭素数7～12の各アリールアルキル基（これらアルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；等が例示できる。

【0066】

(F) リン系極圧剤として好ましい化合物としては、具体的には、リン酸；亜リン酸；ジプロピルジチオリン酸亜鉛、ジブチルジチオリン酸亜鉛、ジペンチルジチオリン酸亜鉛、ジヘキシルジチオリン酸亜鉛、ジヘプチルジチオリン酸亜鉛、ジオクチルジチオリン酸亜鉛等のアルキルジチオリン酸亜鉛（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノプロピルホスフェート、モノブチルホスフェート、モノペンチルホスフェート、モノヘキシルホスフェート、モノペプチルホスフェート、モノオクチルホスフェート等のリン酸モノアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノフェニルホスフェート、モノクレジルホスフェート等のリン酸モノ（アルキル）アリールエステル；ジプロピルホスフェート、ジブチルホスフェート、ジペンチルホスフェート、ジヘキシルホスフェート、ジペプチルホスフェート、ジオクチルホスフェート等のリン酸ジアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ジフェニルホスフェート、ジクレジルホスフェート等のリン酸ジ（アルキル）アリールエステル；トリプロピルホスフェート、トリブチルホスフェート、トリペンチルホスフェート、トリヘキシルホスフェート、トリペプチルホスフェート、トリオクチルホスフェート等のリン酸トリアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェート等のリン酸トリ（アル

キル) アリールエステル；モノプロピルホスファイト、モノブチルホスファイト、モノペンチルホスファイト、モノヘキシルホスファイト、モノペプチルホスファイト、モノオクチルホスファイト等の亜リン酸モノアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノフェニルホスファイト、モノクレジルホスファイト等の亜リン酸モノ（アルキル）アリールエステル；ジプロピルホスファイト、ジブチルホスファイト、ジベンチルホスファイト、ジヘキシルホスファイト、ジペプチルホスファイト、ジオクチルホスファイト等の亜リン酸ジアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；ジフェニルホスファイト、ジクレジルホスファイト等の亜リン酸ジ（アルキル）アリールエステル；トリプロピルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリベンチルホスファイト、トリヘキシルホスファイト、トリペプチルホスファイト、トリオクチルホスファイト等の亜リン酸トリアルキルエステル（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；トリフェニルホスファイト、トリクレジルホスファイト等の亜リン酸トリ（アルキル）アリールエステル；及びこれらの混合物等が例示できる。

【0067】

また、上記（亜）リン酸エステル類の塩としては、具体的には、リン酸モノエステル、リン酸ジエステル、亜リン酸モノエステル、亜リン酸ジエステル等に、アンモニアや炭素数1～8の炭化水素基又は水酸基含有炭化水素基のみを分子中に含有するアミン化合物等の窒素化合物を作用させて、残存する酸性水素の一部又は全部を中和した塩等が例示できる。

この窒素化合物としては、具体的には、アンモニア；モノメチルアミン、モノエチルアミン、モノプロピルアミン、モノブチルアミン、モノペンチルアミン、モノヘキシルアミン、モノヘプチルアミン、モノオクチルアミン、ジメチルアミン、メチルエチルアミン、ジエチルアミン、メチルプロピルアミン、エチルプロピルアミン、ジプロピルアミン、メチルブチルアミン、エチルブチルアミン、プロピルブチルアミン、ジブチルアミン、ジベンチルアミン、ジヘキシルアミン、ジヘプチルアミン、ジオクチルアミン等のアルキルアミン（アルキル基は直鎖状でも分枝状でもよい）；モノメタノールアミン、モノエタノールアミン、モノプロパノールアミン、モノブタノールアミン、モノペンタノールアミン、モノヘキ

サノールアミン、モノヘプタノールアミン、モノオクタノールアミン、モノノナノールアミン、ジメタノールアミン、メタノールエタノールアミン、ジエタノールアミン、メタノールプロパノールアミン、エタノールプロパノールアミン、ジプロパノールアミン、メタノールブタノールアミン、エタノールブタノールアミン、プロパノールブタノールアミン、ジブタノールアミン、ジペンタノールアミン、ジヘキサノールアミン、ジヘプタノールアミン、ジオクタノールアミン等のアルカノールアミン（アルカノール基は直鎖状でも分枝状でもよい）；及びこれらの混合物等が例示できる。

これらの（F）リン系極圧剤は、1種類あるいは2種類以上を任意に配合することができる。

本発明の潤滑油組成物において（F）リン系極圧剤を含有させる場合、その含有量は特に限定されないが、潤滑油組成物全量基準でリン元素として0.005～0.2質量%であるのが好ましい。リン元素として0.005質量%未満の場合は、耐摩耗性に対して効果がなく、0.2質量%を超える場合は、酸化安定性が悪化するため、それぞれ好ましくない。

【0068】

本発明の潤滑油組成物には、（G）ホウ素を含有しない無灰分散剤を併用することが、湿式摩擦特性、湿式クラッチの摩擦特性、潤滑油使用中の酸化劣化防止性、不溶分分散性を良好にする点から望ましい。

併用可能なホウ素を含有しない無灰分散剤としては、具体的には（E）成分のホウ素含有無灰分散剤において、この化合物をホウ素化合物で変性する前の無灰分散剤が挙げられる。本発明においては、それらの中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を任意の量で併用することができる。本発明において、ホウ素を含有しない無灰分散剤を併用する場合は、通常その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.1～10質量%である。

【0069】

本発明の潤滑油組成物に併用可能な（H）（B）成分以外の金属系清浄剤としては、潤滑油用の金属系清浄剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であるが、例えば、アルカリ金属又はアルカリ土類金属のスルフォネート、フェネ

ート、ナフテネート等を挙げることができる。これらは、単独あるいは二種類以上組み合わせて使用できる。アルカリ金属としてはナトリウムやカリウムが、アルカリ土類金属としてはカルシウム、マグネシウム等がそれぞれ例示される。また、具体的な金属系清浄剤としてはカルシウム又はマグネシウムのスルフォネート、フェネートが好ましく用いられる。これらの金属系清浄剤の全塩基価及び添加量は要求される潤滑油の性能に応じて任意に選択することができる。

【0070】

本発明の潤滑油組成物に併用可能な（I）摩擦調整剤としては、潤滑油用の摩擦調整剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であるが、例えば、炭素数6～30のアルキル基又はアルケニル基、特に炭素数6～30の直鎖アルキル基又は直鎖アルケニル基を分子中に少なくとも1個有する、アミン化合物、脂肪酸エステル、脂肪酸アミド、脂肪酸金属塩等が挙げられる。

アミン化合物としては、炭素数6～30の直鎖状若しくは分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪族モノアミン、直鎖状若しくは分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪族ポリアミン、又はこれら脂肪族アミンのアルキレンオキシド付加物等が例示できる。脂肪酸エステルとしては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸と、脂肪族1価アルコール又は脂肪族多価アルコールとのエステル等が例示できる。脂肪酸アミドとしては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸と、脂肪族モノアミン又は脂肪族ポリアミンとのアミド等が例示できる。脂肪酸金属塩としては、炭素数7～31の直鎖状又は分枝状、好ましくは直鎖状の脂肪酸の、アルカリ土類金属塩（マグネシウム塩、カルシウム塩等）や亜鉛塩等が挙げられる。

本発明においては、これらの摩擦調整剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を任意の量で含有させることができるが、通常その含有量は、潤滑油組成物基準で0.01～5.0質量%、好ましくは0.03～3.0質量%である。

【0071】

本発明の潤滑油組成物に併用可能な（J）酸化防止剤としては、フェノール系化合物やアミン系化合物等の潤滑油に一般的に使用されているものであれば使用

可能である。

具体的には、2-6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール等のアルキルフェノール類、メチレン-4、4-ビスフェノール（2、6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール）等のビスフェノール類、フェニル- α -ナフチルアミン等のナフチルアミン類、ジアルキルジフェニルアミン類、ジ-2-エチルヘキシルジチオリン酸亜鉛等のジアルキルジチオリン酸亜鉛類、（3、5-ジ-tert-ブチル-4-ヒドロキシフェニル）脂肪酸（プロピオン酸等）と1価又は多価アルコール、例えばメタノール、オクタデカノール、1、6-ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、チオジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ペントエリスリトール等とのエステル等が挙げられる。

これらの酸化防止剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を任意の量で含有させることができるが、通常その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.01～5.0質量%である。

【0072】

本発明の潤滑油組成物に併用可能な（K）粘度指数向上剤としては、具体的には、各種メタクリル酸エステルから選ばれる1種又は2種以上のモノマーの単独重合体あるいは共重合体若しくはその水添物などのいわゆる非分散型粘度指数向上剤、又はさらに窒素化合物を含む各種メタクリル酸エステルを共重合させたいわゆる分散型粘度指数向上剤等が例示できる。他の粘度指数向上剤の具体例としては、非分散型又は分散型エチレン- α -オレフィン共重合体（ α -オレフィンとしてはプロピレン、1-ブテン、1-ペンテン等が例示できる）又はその水素化物、ポリイソブチレン又はその水添物、スチレン-ジエン水素化物の共重合体、スチレン-無水マレイン酸エステル共重合体及びポリアルキルスチレン等を挙げができる。

【0073】

これらの粘度指数向上剤の分子量は、せん断安定性を考慮して選定することが必要である。具体的には、粘度指数向上剤の数平均分子量は、例えば分散型及び非分散型ポリメタクリレートの場合では、5,000～150,000、好ましくは5,000～35,000のものが、ポリイソブチレン又はその水素化物の

場合は800～5,000、好ましくは1,000～4,000のものが、エチレン- α -オレフィン共重合体又はその水素化物の場合は800～150,000、好ましくは3,000～12,000のものが好ましい。

またこれらの粘度指数向上剤の中でもエチレン- α -オレフィン共重合体又はその水素化物を用いた場合には、特にせん断安定性に優れた潤滑油組成物を得ることができる。

本発明においては、これらの粘度指数向上剤の中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を任意の量で含有させることができるが、通常その含有量は、潤滑油組成物基準で0.1～40質量%である。

【0074】

本発明の潤滑油組成物に併用可能な(L)消泡剤としては、潤滑油用の消泡剤として通常用いられる任意の化合物が使用可能であるが、例えば、ジメチルシリコーン、フルオロシリコーン等のシリコーン類が挙げられる。これらの中から任意に選ばれた1種類あるいは2種類以上の化合物を任意の量で含有させができるが、通常その含有量は、潤滑油組成物全量基準で0.001～0.05質量%である。

【0075】

(M) 錆止め剤としては、例えば、アルケニルコハク酸、アルケニルコハク酸エステル、多価アルコールエステル、石油スルホネート、ジノニルナフタレンスルホネート等を挙げることができる。

(N) 腐食防止剤としては、例えば、ベンゾトリアゾール系、トリルトリアゾール系、イミダゾール系の化合物等を挙げることができる。

(O) 流動点降下剤としては、例えば、使用的潤滑油基油に適合するポリメタクリレート系のポリマー等を挙げができる。

(P) ゴム膨潤剤としては、芳香族系の化合物が挙げられる。

これらの(M)成分、(N)成分、(O)成分、(P)成分の添加剤の含有量は任意であるが、通常組成物全量基準で腐食防止剤の含有量は0.005～0.2質量%、他の添加剤の含有量は、それぞれ0.005～10質量%程度である。

【0076】

【実施例】

以下に、本発明を実施例及び比較例によってさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの例に何ら限定されるものではない。

(実施例1～8、比較例1～8)

表1に示すように本発明の変速機用潤滑油組成物（実施例1～8）及び表2に示すように比較用の潤滑油組成物（比較例1～8）をそれぞれ調製した。これらの潤滑油組成物について、下記の（1）シャダー防止性能の寿命試験、及び（2）疲労寿命試験を行い、評価した。それらの評価結果を表1及び表2に併記した。

【0077】

(1) シャダー寿命試験

JASO M349-98に規定される「自動変速機油シャダー防止性能試験方法」を基準とし、耐久試験中の油温のみを120℃から140℃に変更した低速滑り試験を行い、同試験法に規定されている基準油の寿命と実施例又は比較例の組成物の寿命との比により、シャダー防止性能の維持持性を評価した。

なお、性能測定は0、6、12、24、以降24時間おきに行った。

寿命が基準油以上（72h以上）であれば、その潤滑油組成物はシャダー防止性能の寿命が優れていると判断した。そして基準油の4倍（288h）を越える場合には試験を打ち切り、4以上と表記した。

【0078】

(2) 疲労寿命試験

試験機として二円筒疲労試験機を用い、下記の要領で疲労寿命を測定した。

(円筒)

材質 : SCM436

形状 : Φ6.8mm×10mm

硬度 : SB3000～340

(試験条件)

周速度 : 駆動側: 12m/s、被駆動側: 10m/s

油温 : 60℃

面圧 : 12 MPa

(判断基準)

円筒表面にピッティング等の表面損傷が発生するまでの時間を疲労寿命とし、疲労寿命が50h以上であれば、疲労寿命が長い組成物と判断した。

【0079】

【表1】

		実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	実施例5	実施例6	実施例7	実施例8
(A)基油	精製鉱油(基油粘度(100°C)4.0mm ² /s) 精製鉱油(基油粘度(100°C)2.6mm ² /s)	質量% ²⁾ 質量% ²⁾	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	100 -	-
ポリ-α-オレフィン(基油粘度(100°C)2.6mm ² /s) ¹⁾	質量% ²⁾ 質量% ²⁾	- -	- -	- -	- -	- -	- -	- -	75 75
精製鉱油、(基油粘度(100°C)3.1mm ² /s)	質量% ²⁾ mm ² /s	- 4	- 4	- 4	- 4	- 4	- 4	- 4	25 25
(B)カルシウムサリシレート(TBN=170mgKOH/g)	質量%((Ca濃度) ³⁾ 質量% (P濃度) ³⁾	0.007 0.02	0.03 0.02	0.06 0.02	0.03 0.02	0.03 0.02	0.03 0.02	0.03 0.02	0.03 0.02
(C)SP系極圧剤 トリラクリルトリオフオスマイト トリラクリルジオフオスマイト ジ(2-エチルヘキシル)ジチオオクタエート	質量% (P濃度) ³⁾ 質量% (P濃度) ³⁾ 質量% (P濃度) ³⁾	- -	- -	- -	0.02 -	- -	- -	- -	-
リン系添加剤 ジ(2-エチルヘキシル)フォオスマイト (I)コハク酸イミドコハク酸イミドA ⁴⁾ コハク酸イミドB ⁵⁾	質量% (P濃度) ³⁾ 質量% ³⁾ 質量% ³⁾	0.01 2 -	0.01 2 -	0.01 2 -	0.01 2 -	0.01 2 -	0.01 2 -	0.01 2 -	0.01 2 -
(II)無灰分散剤 ホウ素を含まない無灰分散剤 ⁶⁾ ホウ素含有無灰分散剤 ⁷⁾	質量% ³⁾ 質量% ³⁾	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2	2 2
その他の添加剤 ⁸⁾	質量% (B濃度) ³⁾ 質量% ³⁾	0.005 8	0.005 8	0.005 8	0.005 8	0.005 8	0.005 8	0.005 8	0.005 8
(1)ビッティング寿命	96 4<	102 4<	98 4<	98 4<	102 4<	108 4<	108 4<	120< 4<	120< 4<
(2)基準油(72時間)とのシャター防止性能寿命比									

1) 1.8mm²/s(100°C)のポリ-α-オレフィンと4mm²/s(100°C)のポリ-α-オレフィンを混合して調製

2) 基油全量基準

3) 組成物全量基準

4) ジエチレントリアミンビス(iso-オクタデセニル)コハク酸イミド

5) テトラエチレンベンタミンビス(iso-オクタデセニル)コハク酸イミド

6) ポリブテニルコハク酸イミド(ビスタイル、ポリブテニル基の重量平均分子量1000)

7) ホウ酸変性ポリブニルコハク酸イミド(ビスタイル、ホウ素含有量0.5質量%、ポリブテニル基の重量平均分子量1300)
8) 酸化防止剤(アミン系、フェノール系)、シール膨潤剤(アロマ系)、摩擦調整剤(アミン系+エステル系)、粘度指數向上剤および流動点降下剤(ポリメタクリレート系)

【表2】

		比較例1	比較例2	比較例3	比較例4	比較例5	比較例6	比較例7	比較例8
(A)基油	精製鉱油(基油粘度(100°C) 4.0mm ² /s)	質量% ¹⁾	100	100	100	100	100	100	100
(B)カルシウムサリシレート(TBN=170mgKOH/g)	質量% (Ca濃度) ²⁾	0.09	-	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03
(C)SPP系極圧剤	トリラクリルトリオフオスマイト	質量% (P濃度) ²⁾	0.02	0.02	0.1	-	-	-	0.03
リン系添加剤	ジ(2-エチルヘキシル)オクタノアイト	質量% (P濃度) ²⁾	0.01	0.01	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01
イオウ系添加剤	硫化ポリイソブチレン(イオウ含有量45質量%)	質量% ²⁾	-	-	-	-	0.2	-	-
(D)コハク酸イミド	硫化油脂(硫化ヒラード、イオウ含量30質量%)	質量% ²⁾	-	-	-	-	0.2	-	-
(E)無灰分散剤	コハク酸イミドA ³⁾	質量% ²⁾	2	2	2	2	2	2	2
その他の添加剤 ⁴⁾	ホウ素含有無灰分散剤 ⁵⁾	質量% (B濃度) ²⁾	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	0.005	-
(1)ビッキング寿命	ホウ素含有無灰分散剤 ⁵⁾	質量% ²⁾	8	8	8	8	8	8	8
(2)基準油(72時間)とのシャーダー防止性能寿命比			52	18	26	32	120<	96	48
			0.33	0.67	0.33	4<	0.33	0.33	0.17
									2

1) 基油全量基準

2) 組成物全量基準

3) ジエチレントリアミンビス(iso-オクタデセニル)コハク酸イミド

4) ポリブテニルコハク酸イミド(ビスマイト、ポリブテニル基の重量平均分子量1000)

5) ホウ素含有量0.5質量%、ポリブテニル基の重量平均分子量1300)

6) 酸化防止剤(アミン系、フェノール系)、シール潤滑剤(アロマ系)、摩擦調整剤(アミン系+エスチル系)、粘度指数向上剤(ポリメタクリレート系)

【0080】

表1に示す結果から明らかな通り、本発明の実施例1～8の潤滑油組成物は、いずれもシャダー防止性能の寿命が長く、かつ耐ピッキング寿命も長いことを示している。特に実施例7及び8にみられるように、基油に高い動粘度を示す重質基油を混合した場合には更に耐ピッキング寿命が長くなることがわかる。

これに対して、表2に示す結果から明らかなように、(B)カルシウムサリシレートの含有量が多すぎる場合(比較例1)ではシャダー防止寿命が劣り、(B)カルシウムサリシレートを含まない場合(比較例2)はピッキング寿命が劣る。また(C)SP系極圧剤の含有量が多すぎる場合(比較例3)にはいずれの性能も満足した値が得られず、また(C)SP系極圧剤を含まない場合(比較例4～6)はピッキング寿命とシャダー防止寿命が両立しない。(D)コハク酸イミドを含まない場合(比較例7)はシャダー防止寿命に劣り、(E)ホウ素含有無灰分散剤を含まない場合(比較例8)は、ピッキング寿命に劣る。

【0081】

【発明の効果】

本発明の潤滑油組成物は、シャダー防止寿命に優れ、かつ疲労寿命が長いという優れた性能を併有する。従って、本発明の潤滑油組成物は、変速機油として、特に自動変速機及び／又は無段変速機あるいは、湿式クラッチ及び／又は湿式ブレーキを有する変速機用の潤滑油組成物として好適に使用することができる他、ピッキング等の防止による疲労寿命の向上が要求される潤滑油、例えばギヤー油、内燃機関用潤滑油、緩衝器用油圧作動油、圧縮機油等としても使用することができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 変速機のピッティング防止による疲労寿命が長く、あわせて十分なシャダー防止性能と、シャダー防止性能を長期間維持する性能とを併せ持つ特に自動変速機及び/又は無段変速機用に好適な潤滑油組成物を提供する。

【解決手段】 (A) 潤滑油基油に、(B) 全塩基価が50～300mgKOH/gのカルシウムサリシレートを組成物全量基準でカルシウム元素量として0.005～0.07質量%、(C) SP系極圧剤を組成物全量基準でリン元素量として0.005～0.07質量%、(D) 特定のコハク酸イミド化合物を組成物全量基準で0.1～6質量%、(E) ホウ素含有無灰分散剤を組成物全量基準でホウ素元素量として0.001～0.05質量%を含有してなることを特徴とする潤滑油組成物。

【選択図】 なし

特願2001-306979

出願人履歴情報

識別番号 [00004444]

1. 変更年月日 1999年 4月 2日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区西新橋1丁目3番12号
氏 名 日石三菱株式会社

2. 変更年月日 2002年 6月 28日
[変更理由] 名称変更
住 所 東京都港区西新橋1丁目3番12号
氏 名 新日本石油株式会社